

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283623

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 10-085567

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : INOUE MASARU

TAKAHASHI MASATOSHI

MORIWAKI KAZUO

(54) LITHIUM ION BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a cycle life, a low-temperature discharge characteristic and a high-rate discharge characteristic by providing a negative electrode mainly made of carbon, a separator, an organic electrolyte and a positive electrode mainly made of a lithium composite oxide, and covering part or the whole of the surface of the lithium composite oxide with a carbon material.

SOLUTION: A child grain material of carbon is preferably mixed to parent grains made of a lithium composite oxide such as LiCoO_2 , LiMn_2O_4 or LiNiO_2 or containing different elements such as Mg and Ti via a compressing or shearing action to cover part or the whole of the surface. When such a positive electrode mix is held on an aluminum foil, it is suitable for a positive electrode. Acetylene black, Ketien black, graphite or coke is used for the carbon material. A positive electrode active material is covered with the carbon material which is a conductive material, the conductivity between active material grains is improved, and charging/discharging reactions occur uniformly.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl.⁶
 H 0 1 M 4/58
 4/02
 4/66
 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
 4/02
 4/66
 10/40

C
 A
 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-85567
 (22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

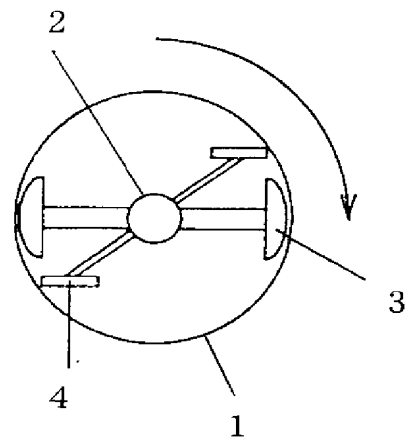
(71) 出願人 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
 (72) 発明者 井上 賢
 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 高橋 昌利
 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 森脇 和郎
 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
 洋電機株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 安富 耕二 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 活物質粒子間の導電性の向上及び充放電反応を均一に起こすことにより、サイクル寿命の低下や低温放電特性及び高率放電特性の低下を防止しようとすることを本発明の目的とする。

【構成】 リチウム複合酸化物を主構成材料とする正極と、炭素を主構成材料とする負極と、セパレータと、有機電解液とを備えたリチウムイオン電池であって、前記リチウム複合酸化物の表面の一部もしくは全部を、炭素材料で被覆したことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物を主構成材料とする正極と、炭素を主構成材料とする負極と、セパレータと、有機電解液とを備えたリチウムイオン電池であって、前記リチウム複合酸化物の表面の一部もしくは全部を、炭素材料で被覆したことを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項2】 前記正極は、前記リチウム複合酸化物の表面の一部もしくは全部を、炭素材料で被覆させた正極混合剤を、アルミニウム箔に保持させてなることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン電池。

【請求項3】 リチウム複合酸化物を主構成材料とする正極と、炭素を主構成材料とする負極と、セパレータと、有機電解液とを備えたリチウムイオン電池の製造方法であって、前記リチウム複合酸化物の母粒子に、炭素からなる子粒子材料を圧縮、せん断作用を与えながら混合することによって、前記母粒子の表面の一部もしくは全部を前記子粒子で被覆したことを特徴とするリチウムイオン電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池及びその製造方法に係り、特に、正極の主構成材料であるリチウム複合酸化物の表面改質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化はめざましい。それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池等が用いられてきたが、これらは小型軽量化という点で大きな問題点を有している。

【0003】そこで、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウムイオン電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器に用いられるようになった。この種のリチウムイオン電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得る炭素系材料を用い、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 または LiMn_2O_4 等のリチウム複合酸化物を用い、電解液として有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解したイオン伝導体を用い、電池として組み立てた後、初回の充電により正極活物質から出たリチウムイオンが炭素粒子内に入って充放電可能となる電池である。

【0004】このリチウムイオン電池は、正極活物質および負極活物質をそれぞれ金属製の芯体（箔）に塗布して正極板および負極板とし、セパレータをそれらの間にに入れて巻回して電極体とする。この電極体を金属製の外

装缶に挿入した後、外装缶内に電解液を充填して封缶することにより組み立てられる。金属製の外装缶としては鉄、ステンレス製外装缶あるいはアルミニウム、アルミニウム合金製の外装缶が用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、リチウムイオン電池において使用される正極活物質は導電性にとぼしいために、導電性を向上させた電極を作製するには、活物質である LiCoO_2 、 LiNiO_2 または LiMn_2O_4 等のリチウム複合酸化物粉末に、導電剤である炭素粉末などを混合し、結着剤とともに混練し、ペースト状にして、アルミニウム箔などの導電性芯材に塗着し、これを乾燥・加圧して電極とすることが一般的である。

【0006】しかしながら、このような方法では、活物質であるリチウム複合酸化物粉末と、導電剤である炭素粉末が個々に存在する。即ち、微視的にみれば、ある部分はリチウム複合酸化物だけが存在し、また、ある部分は炭素粉末だけが存在し、必ずしも均一に混合された状態であるとはいえない。従って、均一な導電性を発現できない正極活物質粒子が存在し、不均一な反応が起こり、充放電サイクル寿命の低下や、低温放電特性及び高率放電特性が低下するなどの問題があった。

【0007】本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、正極活物質の表面の一部もしくは全部を炭素粉末で被覆することにより、均一な分布状態をつくりだし、活物質同士の導電性を向上させ、サイクル寿命の低下や低温放電特性及び高率放電特性の低下を防止しようとすることを本発明の課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン電池は、リチウム複合酸化物を主構成材料とする正極と、炭素を主構成材料とする負極と、セパレータと、有機電解液とを備えたものであって、前記リチウム複合酸化物の表面の一部もしくは全部を、炭素材料で被覆させたことを特徴とする。

【0009】また、本発明のリチウムイオン電池の製造方法は、リチウム複合酸化物を主構成材料とする正極と、炭素を主構成材料とする負極と、セパレータと、有機電解液とを備えたリチウムイオン電池の製造方法であって、前記リチウム複合酸化物の母粒子に、炭素からなる子粒子材料を圧縮、せん断作用を与えながら混合することによって、前記母粒子の表面の一部もしくは全部を前記子粒子で被覆したことを特徴とする。

【0010】正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 等のリチウム複合酸化物があげられるが、特にこれらに限定されるものではなく、リチウムイオン電池の正極として機能するものであればよい。例えば、正極活物質自体の特性向上のためMg、Ti等、異種元素を含有させたものも含まれる。

【0011】炭素材料としては、アセチレンブラック、

ケッチェンブラック、黒鉛、コークス等があげられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0012】

【発明の実施の形態】【実施例】

①正極板の作製

正極の活物質材料として、母粒子である LiCoO_2 を選び、この粉末表面に子粒子である炭素粉末をホソカワミクロン製のメカノフュージョン装置によって圧縮、衝撃、せん断作用を起こして、被覆した例を説明する。

【0013】まず、 LiCoO_2 200gに、アセチレンブラックを5wt%混合し、図1にその概要構成を示したホソカワミクロン製のメカノフュージョン装置（AM-15F）によって活物質表面を被覆した。

【0014】この被覆処理時の主たる条件は以下の通りとした。

【0015】処理雰囲気として不活性ガスであるアルゴンガスを使用した。回転するメカノフュージョン装置の反応処理ケース1の内容積は約0.6リットルであり、このケース1の中心部に配した固定軸2にはアームを取り付け、アーム先端に固定したステータ3とケース1の内壁とのすきまは3mm、ケース1の回転数は1500rpmとした。また、ステータ3の前方にはスクレーパ4を配し、回転するケース1とステータ3とで圧縮、せん断作用を受け、ケース1の内壁にはりついた試料をかきとる。

【0016】このような処理を20分行い母粒子の被覆処理を終了させ、本発明の正極混合剤を作製した。

【0017】このように作製した表面がアセチレンブラックで被覆された正極混合剤とポリビニリデンフルオロライト（PVDF）よりなる結着剤とを、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーとする。

【0018】これらのスラリーを、ドクターブレード法を用いて、厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗着後、圧延機にて圧延し、厚さ180 μm の正極板を作製した。このように作製した正極板を本発明正極板aと称する。

【0025】上記表1より明らかなように、本発明の電極aは比較電極b及び比較電極cに比べて電極表面抵抗が小さくなっていることがわかる。

【0026】このように比較電極b及びcが本発明電極aよりも著しく特性が低下した理由は、 LiCoO_2 と導電剤である炭素粒子が個々に存在し、微視的に見ると不均一であり、活物質粒子間の導電性が劣っていることによるものと考えられる。

【0027】一方、本発明電極aでは、炭素粒子などの導電剤を圧縮、混合、せん断作用によって、活物質の表面が導電剤である炭素粒子で被覆され、均一に分布して

【0019】②負極板の作製

天然黒鉛よりなる負極活物質とポリビニリデンフルオロライト（PVDF）よりなる結着剤とを、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーとする。これらのスラリーを、ドクターブレード法を用いて、厚さ15 μm の銅箔の両面に均一に塗着後、圧延機にて圧延し、厚さ150 μm の負極板を作製した。

【0020】③リチウムイオン電池の作製

上述のように作製した負極板と正極板の間に、ポリエチレン製微多孔膜を介在させ、渦巻状電極体を作製し、この電極体をFe-Niメッキ製の外装缶内に挿入して、エチレンカーボネート（EC）30重量部とジエチルカーボネート（DEC）70重量部よりなる混合溶媒に電解質塩として1mol/dm³の LiPF_6 を添加した電解液を注入し、封口して、公称容量1200mAhの本発明のリチウムイオン電池を作製した。このように作製したリチウムイオン電池を本発明電池Aと称する。

【0021】【比較例1】本発明の実施例1の作製方法において、 LiCoO_2 粒子と炭素粒子とを、V型ミキサーで混合後、フロイント社製のローラコンパクト（ロールギャップ1mm）に通すことにより圧縮作用を与え正極混合剤を作製した以外、即ちせん断力を作用させずに圧縮力のみを与えて作製した以外は、上記実施例1と同様に比較正極板b及び比較リチウムイオン電池Bを作製した。

【0022】【比較例2】本発明の実施例1の作製方法において、 LiCoO_2 粒子と炭素粒子とを、V型ミキサーで混合して正極混合剤を作製した以外は、上記実施例1と同様に比較正極板c及び比較リチウムイオン電池Cを作製した。

【0023】（実験1）前記のように作製した本発明電極a、比較電極b及びcを用いて、電極表面抵抗を市販の抵抗計で測定し、その結果を下記表1に示す。

【0024】

【表1】

	本発明電極 a	比較電極 b	比較電極 c
電極表面抵抗(Ω)	20	45	55

いるために活物質粒子間の導電性が向上したものと考えられる。

【0028】（実験2）次に、本発明のリチウムイオン電池A及び比較例のリチウムイオン電池B及びCを用いて、高率放電特性及び低温特性（-5℃）を評価し、その結果を下記表2及び表3に示す。

【0029】高率放電特性の実験条件は、温度25℃、1C（=1200mA）-4.1V定電流定電圧充電を行って、電流値が0.02Cになった時点で充電を終了させた。その後、温度25℃で定電流放電を行った。

【0030】この時、放電電流の電流値を0.2C、

1. 0C, 2. 0C, 2. 5Cの4通りに設定した。

【0031】また、低温特性の実験条件は、温度25℃、1C(=1200mA)→4.1V定電流定電圧充電を行って、電流値が0.02Cになった時点で充電を

終了させた。その後、温度-5℃で1.0Cの定電流放電を行った。

【0032】

【表2】

放電レート	電池A(mAh)	電池B(mAh)	電池C(mAh)
0.2C	1253	1250	1243
1.0C	1250	1200	1211
2.0C	1188	1070	1083
2.5C	995	912	915

【0033】

【表3】

放電時温度	電池A(mAh)	電池B(mAh)	電池C(mAh)
-5℃	1155	950	943

【0034】上記表2及び表3より、本発明電池Aは比較電池B及び比較電池Cよりも、放電特性が優れており、特に、放電レートが1.0C以上の高率放電特性及び低温放電特性が優れている。

【0035】このように本発明電池Aの特性が優れている理由は、実験1において述べたように、活物質の表面が導電剤である炭素粒子で被覆され、均一に分布しているため、活物質粒子間の導電性が向上したためであると考えられる。

【0036】(実験3)次に、本発明のリチウムイオン電池A及び比較例のリチウムイオン電池B及びCを用いて、充放電サイクル特性を評価し、その結果を図3に示す。

【0037】また、充放電サイクル特性の実験条件は、温度25℃、1C(=1200mA)→4.1V定電流定電圧充電を行って、電流値が0.02Cになった時点で充電を終了させ、10分休止後、温度25℃で1.0Cの定電流放電を行うというサイクルを500回行った。

【0038】図3から明らかなように、本発明のリチウムイオン電池Aは、比較例のリチウムイオン電池B及びCと比較して、充放電サイクル特性が優れていることがわかる。

【0039】このように本発明電池Aの特性が優れている理由は、実験1において述べたように、活物質の表面が導電剤である炭素粒子で被覆され、均一に分布しているため、活物質粒子間の導電性が向上したためであると考えられる。

【0040】尚、本実施例では、活物質としてのLiCoO₂の表面に被覆する材料として、アセチレンブラックを用いたが、これに限らず、ケッチェンブラック、黒鉛、コークスなどがあげられる。

【0041】また、本実施例では、活物質であるLiCoO₂の表面を炭素粒子で被覆する手段としてホソカワミクロン製のメカノフュージョン装置を用いたが、これに限らず、圧縮、せん断作用を与える装置であればよい。

【0042】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明のリチウムイオン電池は、活物質が導電剤である炭素材料で被覆されているため、活物質粒子間の導電性が向上し、充放電反応が均一に起こるため、高率放電特性、低温放電特性及び充放電サイクル特性が向上し、その工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例での被覆処理に用いたメカノフュージョン装置の構成略図である。

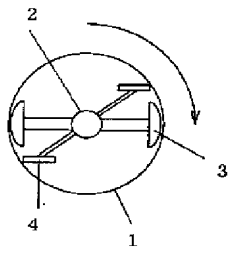
【図2】図1に示す装置の部分拡大図である。

【図3】本発明及び比較イオン電池のサイクル特性を示す図である。

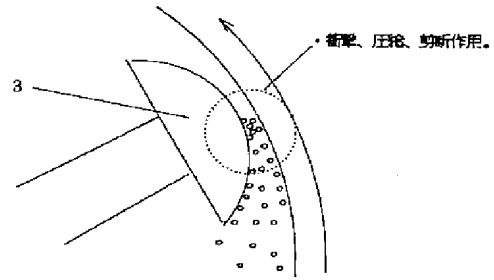
【符号の説明】

- 1 メカノフュージョン装置の反応処理ケース
- 2 固定軸
- 3 ステータ
- 4 スクレーパー

【図1】



【図2】



【図3】

